



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11058501 A**(43) Date of publication of application: **02.03.99**

(51) Int. Cl

B29C 47/92
B29C 47/82
// B29K 55:00

(21) Application number: **09227515**(22) Date of filing: **08.08.97**(71) Applicant: **NIPPON SYNTHETIC CHEM IND
CO LTD:THE**

(72) Inventor: **ONISHI HIDEFUMI**
YAMAMOTO TOMOYUKI
GOAN HIROYOSHI
HASEGAWA MASASHI

(54) **MOLDING METHOD FOR RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molding method for a saponified ethylene-vinyl acetate- based copolymer matter excellent in long-run moldability, appearance, mechanical strength, oxygen barrier properties and the like.

SOLUTION: At the melt molding of a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer matter with an extruder having heaters divided in (n) divisions at a cylinder, when let $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ be the respective cylinder temperatures ($^{\circ}\text{C}$) from the inlet of the saponified ethylene-vinyl acetate copolymer matter of the extruder to its outlet, the cylinder temperatures are adjusted so as to satisfy simultaneously the inequalities: $C_1 \cong C_2 \cong C_3 \dots \cong C_m \cong \dots C_{n-1} \cong C_n$ (except the case that all the cylinder

temperatures are equal to one another) and $120-40 \times [(m-1)/(n-1)]$, in which C_m ($^{\circ}\text{C}$) is the temperature of the m-th cylinder from the inlet of the extruder and (n) is an integer larger than 2, (m) is an integer larger than 1 and the relationship: $n \cong m$ is satisfied.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-58501

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

B 2 9 C 47/92

B 2 9 C 47/92

47/82

47/82

// B 2 9 K 55:00

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-227515

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月8日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 大西 英史

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山本 友之

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 午菴 弘喜

茨城県牛久市東菰穴町1000番地 三菱化学
株式会社筑波事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物の成形法

(57) 【要約】

【課題】 ロングラン成形性、外観性、機械強度、酸素バリア性等に優れたエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物の成形法を提供すること。

【解決手段】 シリンダーに n 区分のヒーターを有する押出機でエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を熔融成形するにあたり、押出機の該エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の入り口から出口に向かってそれぞれのシリンダー温度 (℃) を $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ としたとき、 $C_1 \geq C_2 \geq C_3 \geq \dots \geq C_n \geq \dots \geq C_{n-1} \geq C_n$ (但し、同時にすべてのシリンダー温度が同じ場合を除く) で、かつ入り口から m 番目のシリンダー温度 C_m (℃) を $120 - 40 \times [(m-1)/(n-1)] \leq C_m \leq 150 - 55 \times [(m-1)/(n-1)]$ (但し、 n は 2 以上の整数、 m は 1 以上の整数で、 $n \geq m$ の関係を満足する) の如く調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリンダーにn区分のヒーターを有する押出機でエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物を熔融成形するにあたり、押出機の該エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物の入り口から出口に向かってそれぞれのシリンダー温度(℃)を $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ *

$$120-40 \times [(m-1)/(n-1)] \leq C_m \leq 150-55 \times [(m-1)/(n-1)] \dots (1)$$

(但し、nは2以上の整数、mは1以上の整数で、n ≥ mの関係を満足する)

【請求項2】 含水率10～50重量%に調整されたエチレン含有量10～60モル%、ケン化度90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物を用いることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物の成形法。

【請求項3】 熔融成形した後、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物の含水率を1～40重量%に調整して延伸することを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物の成形法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)の成形法に関し、更に詳しくは熔融押出機によるEVOH樹脂組成物の成形法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、EVOHはその透明性、ガスバリアー性、保香性、耐溶性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料、床暖房用導管、壁紙等の建材、ガソリタンク等の用途に用いられ、フィルム、シート、チューブ、ボトル、タンク、パイプ等形状に成形されて利用されている。かかる成形にあたっては、通常熔融成形が行われ、かかる成形により、上記の如きフィルム状、シート状、ボトル状、タンク状、カップ状、パイプ状、チューブ状等の形状に加工※

$$120-40 \times [(m-1)/(n-1)] \leq C_m \leq 150-55 \times [(m-1)/(n-1)] \dots (1)$$

(但し、nは2以上の整数、mは1以上の整数で、n ≥ mの関係を満足する)

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるEVOHとしては、特に限定されないが、エチレン含有量が10～60モル%(更には25～55モル%)、ケン化度が90モル%以上(更には99モル%以上)、該エチレン含有量が、10モル%未満では耐水性が不十分となり、一方60モル%を越える場合や該ケン化度が、90モル%未満の場合には、ガスバリアー性が低下して好ましくない。

【0006】本発明に用いるEVOHには、少量の変性成分として、例えば不飽和カルボン酸、その無水物、塩、エステルやα-オレフィン類、ビニルエーテル、ニトリル、アミド類をはじめ任意の変性重合成分が含まれ

* C_n としたとき、 $C_1 \geq C_2 \geq C_3 \geq \dots \geq C_n \geq \dots \geq C_{n-1} \geq C_n$ 。(但し、同時にすべてのシリンダー温度が同じ場合を除く)の条件を満たし、かつm番目のシリンダー温度 C_m (℃)を下記(1)式の如くn個のシリンダー温度を調整することを特徴とする樹脂組成物の成形法。

※されて実用に供されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる成形時の熔融成形条件により成形物の外観不良や物性不足等の不都合が起きることもしばしばあり、かかる熔融成形条件は、非常に重要な問題で、外観性等の良好な熔融成形条件が望まれるところである。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、シリンダーにn区分のヒーターを有する押出機でエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物を熔融成形するにあたり、押出機の該エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物の入り口から出口に向かってそれぞれのシリンダー温度(℃)を $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ としたとき、 $C_1 \geq C_2 \geq C_3 \geq \dots \geq C_n \geq \dots \geq C_{n-1} \geq C_n$ 。(但し、同時にすべてのシリンダー温度が同じ場合を除く)の条件を満たし、かつm番目のシリンダー温度 C_m (℃)を下記(1)式の如くn個のシリンダー温度を調整することにより、EVOHの成形性(加工性)に優れ、また、熔融成形した後、含水率1～40重量%に調整して延伸することにより、外観性に優れたEVOHの延伸フィルムが得られ、更に熔融成形に供されるEVOHが、含水率10～50重量%に調整されたエチレン含有量10～60モル%、ケン化度90モル%以上のEVOHであるとき、特に本発明の効果を顕著に得ることができるを見出し、本発明を完成するに至った。

ていても良い。又、本発明においては、エチレン含有量及びケン化度が上記の如き範囲のEVOHであれば、単独で用いても、異なる組成のEVOHを2種以上併用して用いてもよい。

【0007】また、本発明においては、EVOHの含水率は特に限定されないが、本発明の効果を顕著に得るためには、かかる含水率は10～50重量%、好ましくは15～40重量%、更に好ましくは20～30重量%である。かかる含水率が10重量%未満では押出成形温度を上げる必要があり、ロングラン加工(成形)性が低下するだけでなく、二次加工困難となり、逆に50重量%を越えると押出機中で樹脂と水分の一部分離が起こり押出しが不安定となり好ましくない。かかる含水率の調整方法としては、特に限定されず、EVOHのペレットと水を混合攪拌して該ペレットに吸水させても良いし、蒸

気を吹き込む方法も採用される。又、EVOHの製造時に若干のメタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールと共に含水させることも可能であり、この際、少量のエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの可塑剤を含んでいても差し支えない。

【0008】本発明では、上記如きEVOHをシリンダーにn区分のヒーターを有する押出機でエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を溶融成形するにあたり、押出機の該エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の入り口から出口に向かってそれぞれのシリンダー温度(℃)を*10

$$120-40 \times [(m-1)/(n-1)] \leq C_m \leq 150-55 \times [(m-1)/(n-1)] \cdots (1)$$

(但し、nは2以上の整数、mは1以上の整数で、n≧mの関係を満足する)

【0009】即ち、本発明においては、押出機のEVOHの入り口のシリンダーから出口のシリンダーに向かって、これらのシリンダー温度を上記(1)式を満足するようにコントロールすることにより、本発明の目的が達成できるのである。このようにして、本発明特有のシリンダー温度のコントロール方法で溶融成形されたEVOH(ペレット、フィルム、シート等の成形物)は、更に二次加工性、特に延伸処理等により非常に優れたフィルムや容器等を得ることができる。かかる延伸に関しては、勿論含水率を調整せずに通常の方法で行うことも可能であるが、本発明においては、均一な延伸、充分な延伸配向の付与によるガスバリアー性の改善並びに力学的性質の向上の点において、延伸時(延伸直前)のEVOH成形物の含水率を1~40重量%に調整することが好ましい。

【0010】即ち、かかる含水率が1重量%未満では延伸斑を生じやすく、破断の原因ともなり、逆に40重量%を越えると充分な延伸配向によるガスバリアー性と強度の改善効果が得られないこともあり、かかる含水率の範囲に調整することが好ましい。かかる含水率の調整方法としては、特に限定されず、上記の成形直後に調湿操作を加えることもできる。このときに該成形物は水以外にエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の可塑剤を0.2~10重量%程度含有していても良い。延伸については、1軸延伸法、2軸延伸法(同時、逐次)等があり、特に限定されないが、本発明は、特に逐次2軸延伸法における第1次(MD方向)延伸に効果的であり、かかる延伸方法について詳細に説明する。

【0011】上記の含水率が調整された(フィルム状の)EVOH成形物は、第1次(MD方向)延伸工程に供される。かかる第1次(MD方向)延伸は、公知の方法を利用することができ、上記の成形物を30~110℃の条件下で縦方向に1.5~8倍に延伸するのである。かかる第1次(MD方向)延伸の処理後の含水率は0.5~30重量%、好ましくは3~25重量%にすることが望ましく、0.5重量%未満では第2次(TD方

* $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ としたとき、 $C_1 \geq C_2 \geq C_3 \geq \dots \geq C_n \geq \dots \geq C_{n-1} \geq C_n$ 。(但し、同時にすべてのシリンダー温度が同じ場合を除く)の条件を満たし、かつm番目のシリンダー温度 C_m (℃)を下記

(1)式の如くn個のシリンダー温度を調整することを特徴とするもので、かかるシリンダー温度 C_m (℃)が下記(1)式の条件を逸脱するシリンダー温度の条件では、発泡、サージング等により外観不良となつて、本発明の目的を達成することができない。

向)延伸での延伸斑が生じ、同時の延伸倍率まで延伸することが困難となり、逆に30重量%を越えると第1次の延伸配向効果が期待できず、ガスバリアー性、強度の改善効果が少なくなって好ましくない。かかる含水率の調整方法としては予熱ロールの温度と時間、第1次(MD方向)延伸の温度と延伸速度等により行うことができる。

【0012】上記の第1次(MD方向)延伸されたEVOHフィルムは、続いて第2次(TD方向)延伸工程で横方向の延伸に供されるのであるが、かかる工程においては、公知の方法を利用することができ、上記のEVOHフィルムを60~170℃の条件下で横方向に1.5~8倍に延伸するのである。通常は、フィルム両耳部をクリップではさむテンター方式で行われる。本条件以外ではクリップ部、クリップ-クリップ間及びフィルム巾方向の中間部でのいずれかの破断が生じ、目標の延伸フィルムを得ることは極めて困難である。また、通常は更に熱固定を行う、熱固定とは緊張下に温度120~200℃で数秒ないし数分間フィルムを加熱することで、更に熱固定後のフィルムに柔軟性と寸法安定性を付与するために、含水率が0.1~4重量%、好ましくは0.5~3重量%程度になるまでフィルムを調湿してもよい。

【0013】本発明で得られたEVOHフィルムは、単層のみならず、かかるフィルムを少なくとも一層とする積層体として実用に供せられることが多い。該積層体の製造に当たっては、本発明の製造法により得られたフィルム、シート等の樹脂成形物の層の片面又は両面に他の基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法としては、例えば、該樹脂成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエチレンイミン系化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

【0014】かかる他の基材フィルムとしては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、EVA、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン-α-オレフィン(炭素数4~20のα-オレフィン)共

重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、EVOH等が挙げられ、更には、紙、金属箔、1軸又は2軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿糸、木質面なども使用可能である。積層体の層構成としては、EVOHフィルムの層をI (I_1, I_2, \dots)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をII (II_1, II_2, \dots)とすると、フィルム、シート状であれば、I/IIの二層構造のみならず、II/I/II、I/II/I、 $I_1/I_2/II$ 、 $I/II_1/II_2$ 、 $II_1/II_2/I/II_1/II_2$ など任意の組合せが可能である。

スクリュー内径	65 mm
L/D	28
Tダイ	コートハンガータイプ
ダイ巾	450 mm
アダプター温度	H: 95℃
ダイ温度	D1: 95℃
	D2: 95℃
	D3: 95℃
	D4: 95℃
	D5: 95℃
シリンダー温度*	$C_1: 125℃$
	$C_2: 115℃$
	$C_3: 105℃$
	$C_4: 95℃$
	$C_5: 90℃$

*シリンダー温度の[]内の記載は、本発明の(1)式より算出されるそれぞれのシリンダー温度の範囲を示す。

【0018】(ロングラン成形性)上記の条件で、96時間のロングラン成形を行って、得られたEVOHフィルムの成形性を以下の様に評価した。

○ --- ゲル、目ヤニの発生無し
 × --- 成形開始50時間以内にゲル、目ヤニ等が発生

【0019】次いで、上記の成形で得られたEVOHフィルム(含水率27%)を原反として、連続的に下記の条件で逐次2軸延伸、熱固定及び調湿を行って、EVOH延伸フィルムを得た。

【0020】[第1次延伸(縦延伸)条件]

延伸機 ロール式1次延伸機
 延伸ロール温度 60℃
 縦方向延伸倍率 4.0倍

*【0015】かくして、本発明の方法で得られたEVOHフィルムやその積層体は、その特性、即ち外観特性、ガスバリアー性等に優れるため、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、袋、容器等の用途に非常に有用である。

【0016】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りがない限り重量基準を意味する。

実施例1

EVOH[エチレン含有量35モル%、ケン化度99.8モル%]100部に水43部を含有せしめて、含水率30%の含水EVOHを得た。該含水EVOHをTダイを備えた単軸押出機に供給し、下記条件の通りに加熱溶解させ、厚さ350 μ mのフィルムに成形し、下記の如くロングラン成形性を調べた。

【0017】尚、単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした。

延伸後の膜厚	75 μ m
延伸後の含水率	20%
[第2次延伸(横延伸)条件]	
延伸機	テンター式2軸延伸機
延伸温度	110℃
横方向延伸倍率	5.0倍
延伸後の膜厚	12 μ m
延伸後の含水率	2%
[熱固定条件]	
温度	160℃
時間	20秒
[調湿条件]	
20℃、65%RH下に7日放置	
調湿後の含水率	2.7%

延伸後の膜厚 75 μ m

延伸後の含水率 20%

[第2次延伸(横延伸)条件]

延伸機 テンター式2軸延伸機

延伸温度 110℃

横方向延伸倍率 5.0倍

延伸後の膜厚 12 μ m

延伸後の含水率 2%

[熱固定条件]

温度 160℃

時間 20秒

[調湿条件]

20℃、65%RH下に7日放置

調湿後の含水率 2.7%

得られたEVOH(2軸)延伸フィルムの透明性、フィルム外観、ガスバリアー性、フィルム強度について、下記の如く評価を行った。

7

【0021】（透明性）ヘイズ値を測定した。

（フィルム外観）目視により観察を行った。

（ガスバリアー性）20℃、65%RHの条件下で、酸素透過度（cc・20μm/m²・day・atm）を測定した。

（フィルム強度）20℃、65%RHの条件下で、ASTM-D-882及び同1922に準拠して、引張強度*

スクリーン内径	40mm
L/D	28
Tダイ	コートハンガータイプ
ダイ巾	400mm
アダプター温度	H: 95℃
ダイ温度	D1: 95℃
	D2: 95℃
	D3: 95℃
	D4: 95℃
シリンダー温度*	C ₁ : 135℃ [120 ≤ C ₁ ≤ 150]
	C ₂ : 120℃ [107 ≤ C ₂ ≤ 132]
	C ₃ : 105℃ [93 ≤ C ₃ ≤ 113]
	C ₄ : 90℃ [80 ≤ C ₄ ≤ 95]

*シリンダー温度の〔 〕内の記載は、本発明の（1）式より算出されるそれぞれのシリンダー温度の範囲を示す。

【0023】実施例3

実施例1において、エチレン含有量が30モル%、ケン化度が99.5モル%のEVOHを用いた以外は同様に行って、EVOHフィルム及びEVOH延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

【0024】実施例4

実施例1において、EVOH100部に水を32部含有（含水率24%）せしめた以外は同様に行って、EVO※

スクリーン内径	65mm
L/D	28
Tダイ	コートハンガータイプ
ダイ巾	450mm
アダプター温度	H: 130℃
ダイ温度	D1: 130℃
	D2: 120℃
	D3: 120℃
	D4: 120℃
	D5: 120℃
シリンダー温度*	C ₁ : 90℃ [120 ≤ C ₁ ≤ 150]
	C ₂ : 110℃ [110 ≤ C ₂ ≤ 136]
	C ₃ : 125℃ [100 ≤ C ₃ ≤ 123]
	C ₄ : 130℃ [90 ≤ C ₄ ≤ 109]
	C ₅ : 130℃ [80 ≤ C ₅ ≤ 95]

*シリンダー温度の〔 〕内の記載は、本発明の（1）式より算出されるそれぞれのシリンダー温度の範囲を示す。実施例及び比較例の評価結果を表1及び2に示す。

【0026】

8

*（Ts; kg/mm²）、伸度（El; %）及び引裂強度（Tr; kg/μm）を測定した。

【0022】実施例2

実施例1において、単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした以外は同様に行って、EVOHフィルム及びEVOH延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

*Hフィルム及びEVOH延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

実施例5

実施例1において、延伸時のEVOHの含水率を20%とした以外は同様に行って、EVOHフィルム及びEVOH延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

【0025】比較例1

実施例1において、単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした以外は同様に行って、EVOHフィルムの製造を試みたが、発泡により、良好なフィルムが得られなかったため、延伸フィルムの製造は行わなかった。

【表1】

9	
ロングラン成形性	
実施例1	○
2	○
3	○
4	○
5	○
比較例1	× (発泡)

*【表2】

【0027】

*

	透明性 (%) 値)	フィルム外観	酸素透過度	フィルム強度		
				Ts	El	Tr
実施例1	1.0	良好	0.4	16.5/18.0	57/45	0.60/0.55
2	1.0	良好	0.5	14.3/14.4	70/63	0.71/0.75
3	1.2	良好	0.4	17.8/20.2	41/25	0.40/0.70
4	1.1	良好	0.6	14.2/15.5	71/66	0.65/0.60
5	1.0	良好	0.6	13.2/14.5	66/51	0.54/0.50
比較例1	延伸フィルムは製造せず					

註) Tsは引張強度 (kg/mm^2)、Elは伸度 (%)、Trは引裂強度 ($\text{kg}/\mu\text{m}$) をそれぞれ表し、数値は縦方向/横方向のそれぞれの測定値を表す。

また、酸素透過度の単位は、 $\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ である。

【0028】

【発明の効果】本発明では、含水EVOHを特定のシリンドラ温度のコントロールにより溶融押出成形を行って、製造中のゲルや目ヤニ等の発生を抑制することができ、ロングラン成形性（加工性）にも優れ、更には該成形物は二次加工性にも優れ、特に特定の含水率で※

※ 延伸すると外観性、機械的強度、酸素バリア性等に優れた延伸フィルムやシートが得られ、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、袋、容器等の用途に非常に有用で、特に延伸を伴う二次加工製品等に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 雅士

茨城県牛久市東猫穴町1000番地 三菱化学
株式会社筑波事業所内